

Requested Patent: EP0202538A1

Title: GROWTH PROMOTING AGENTS. ;

Abstracted Patent: EP0202538 ;

Publication Date: 1986-11-26 ;

Inventor(s):

HALLENBACH WERNER DR; LINDEL HANS DR; BERSCHAUER FRIEDRICH DR;
SCHEER MARTIN DR; DE JONG ANNO DR ;

Applicant(s): BAYER AG (DE) ;

Application Number: EP19860106209 19860506 ;

Priority Number(s): DE19853517706 19850517; DE19853529247 19850816 ;

IPC Classification:

A23K1/16 ; C07D333/38 ; C07D333/68 ; C07D333/78 ; C07D333/80 ;

Equivalents:

AU5721786, BR8602224, CS8603569, DE3529247, DK230086, ES8801815,
FI862201, GR861269, HU41244, NZ216159

ABSTRACT:

1. Use of thienylureas or -isoureas of the formula I see diagramm : EP0202538,P28,F4 in which A represents the radical la and lb see diagramm : EP0202538,P28,F5 see diagramm : EP0202538,P28,F6 R**1 represents hydrogen, halogen, nitro, CN, alkoxy, alkylthio, halogenoalkoxy, halogenalkylthio, alkoxyalkyl or optionally substituted radicals from the group comprising alkyl, acyl, aroyl and aryl, R**2 represents hydrogen, halogen, nitro, CN, alkoxy, alkylthio, halogenoalkoxy, halogenalkylthio, alkoxyalkyl or optionally substituted radicals from the group comprising acyl, aroyl, alkyl and aryl, or R**1 and R**2 , together with the adjacent C atoms, represent an optionally substituted saturated or unsaturated carbocyclic or heterocyclic ring, which can optionally carry a carbonyl function, R**3 represents the radicals CN, COOR**7 , COONR**8 R**9 or COR**10 , R**4 represents hydrogen or alkyl, R**5 represents hydrogen, optionally substituted alkyl, cycloalkyl, alkenyl, optionally substituted aryl or heteroaryl, R**6 represents hydrogen, optionally substituted alkyl, cycloalkyl, alkenyl, optionally substituted aryl or heteroaryl, R**7 represents hydrogen, optionally substituted alkyl, cycloalkyl, alkenyl or optionally substituted aryl, R**8 represents hydrogen, alkyl or cycloalkyl, R**9 represents hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl and R**10 represents optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl, as growth-promoting agents for animals.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

2 2 538

A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86106209.9

⑮ Int. Cl. 1: A 23 K 1/16

⑭ Anmeldetag: 06.05.86

C 07 D 333/38, C 07 D 333/68
C 07 D 333/78, C 07 D 333/80

⑩ Priorität: 17.05.85 DE 3517706
16.08.85 DE 3529247

⑯ Erfinder: Hallenbach, Werner, Dr.
Kleiststrasse 10
D-4018 Langenfeld(DE)

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.86 Patentblatt 86/48

⑯ Erfinder: Lindel, Hans, Dr.
Carl-Duisberg-Strasse 321
D-5090 Leverkusen(DE)

⑫ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑯ Erfinder: Berschauer, Friedrich, Dr.
Claudiusweg 9
D-5600 Wuppertal 1(DE)

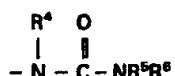
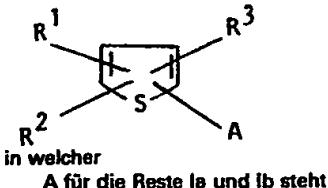
⑰ Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑯ Erfinder: Scheer, Martin, Dr.
Herberts-Katemberg 7
D-5600 Wuppertal 1(DE)

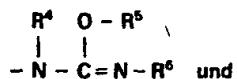
⑯ Leistungsfördernde Mittel.

⑯ Erfinder: de Jong, Anno, Dr.
Stockmannsmühle 46
D-5600 Wuppertal 1(DE)

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft leistungsfördernde
Mittel für Tiere, die durch einen Gehalt an Thienylharnstoffen
oder -isoaminstoffen der formel I



Ia



Ib

R³ für die Reste CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht, gekenn-
zeichnet sind.

0616209.9

0202538

- 1 -

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Rt/cm/c
II

10

Leistungsfördernde Mittel

15

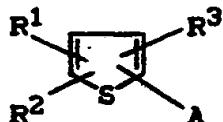
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von teilweise bekannten Thienylharnstoffen und -isoharnstoffen als leistungsfördernde Mittel bei Tieren.

20 Thienylharnstoffe sind bereits bekannt geworden. Sie finden Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren (vgl. DE-OS 2 040 579, 2 122 636, 2 627 935, 3 305 866, EP-OS 4 931).

25 Es ist jedoch nichts über ihren Einsatz als leistungsfördernde Mittel bei Tieren bekannt geworden.

1. Es wurde gefunden, daß Thienylharnstoffe und -isoharnstoffe der Formel I

30



I

35

in welcher

Le A 23 725-Ausland

5 A für die Reste Ia und Ib steht



10



15 R¹ für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste aus der Gruppe Alkyl, Acyl, Aroyl, Aryl steht,

20 R² für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste aus der Gruppe Acyl, Aroyl, Alkyl, Aryl steht,

25 R¹ und R² gemeinsam mit den angrenzenden C-Atomen für einen gegebenenfalls substituierten gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls eine Carbonylfunktion tragen kann,

30 R³ für die Reste CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

35

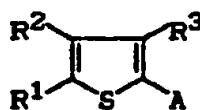
- 5 R⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,
- 10 R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,
- 15 R⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht,
- 20 R⁸ für Wasserstoff oder Alkyl oder Cycloalkyl
steht,
- 25 R⁹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl
steht,
- 30 R¹⁰ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

hervorragende leistungsfördernde Wirkung bei Tieren
besitzen. Thienylharnstoffe und -isoharnstoffe der
Formel I sind z.T. bekannt.

30

Thienylharnstoffe der Formel II

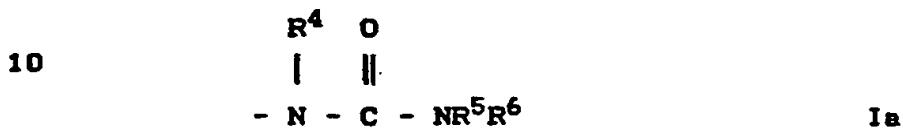
35



II

5 in welcher

A für den Rest Ia steht



15 R¹ für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy,
 Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio,
 Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste
 aus der Gruppe Acyl, Aroyl, Aryl steht,

20 R² für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy,
 Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio,
 Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste
 aus der Gruppe Acyl, Aroyl, Alkyl, Aryl steht,

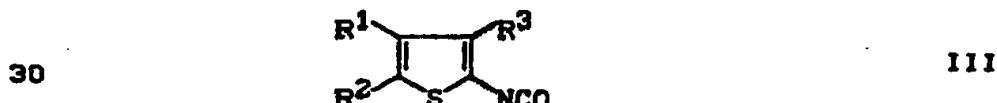
25 R¹ und R² gemeinsam mit den angrenzenden C-Atomen für
 einen gegebenenfalls substituierten gesättigten
 oder ungesättigten carbocyclischen Ring stehen,
 der gegebenenfalls eine Carbonylfunktion tragen
 kann,

30 R³ für die Reste CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,

 R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

35

- 5 R⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht,
- 10 R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder
Heteroaryl steht,
- 15 R⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,
- R⁸ für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl steht,
- 20 R⁹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht,
- 25 R¹⁰ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht,
können z.B. hergestellt werden, indem man Thienyl-
isocyanate der Formel III



in welcher
35 R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

5 mit Aminen der Formel IV



IV

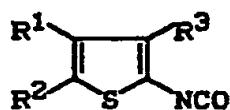
10 in welcher

R⁵ und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,

umsetzt.

15 2. Es wurden die neuen Thienylisocyanate der Formel III gefunden

20



III

in welcher

25 R¹ für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste aus der Gruppe Alkyl, Acyl, Aroyl, Aryl steht,

30 R² für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste aus der Gruppe Alkyl, Acyl, Aroyl, Aryl steht,

35

5 R¹ und R² gemeinsam mit den angrenzenden C-Atomen für einen gegebenenfalls substituierten gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls eine Carbonylfunktion tragen kann,

10

R³ für die Reste COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,

15

R⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Methyl, Cycloalkyl, C₂₋₄-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

20

R⁸ für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl steht,

25

R⁹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

25

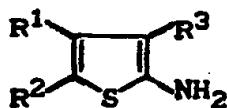
R¹⁰ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

mit Ausnahme von 3-Methoxycarbonyl-thien-2-yl-isocyanat.

30

3. Es wurde ferner gefunden, daß man die neuen Thienyl-isocyanate der Formel III gemäß 2 (oben) herstellen kann, indem man Thienylamine der Formel V

35



V

- 8 -

5

in welcher

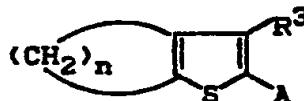
R^1 , R^2 , R^3 die in 2 (oben) angegebene Bedeutung haben,

10

mit Phosgen umsetzt.

4. Es wurden ferner die neuen Thienylharnstoffe und -isocharnstoffe der Formel VI gefunden

15



VI

in welcher

20

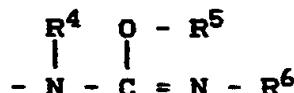
n für 3, 4, 5 oder 6 steht,

A für die Reste Ia und Ib steht

25



Ia



Ib

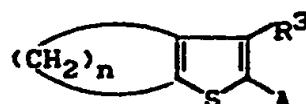
30

R^3 für den Fall, daß n für 3, 5, 6 steht, für die Reste CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht und für den Fall, daß n für 4 steht, für die Reste COOCH₃, COO(C₂₋₄-Alkenyl), CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,

35

- 5 R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- 10 R⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,
- 15 R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,
- 20 R⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht,
- 25 R⁸ für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl steht,
- 30 R⁹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl
steht,
- 35 R¹⁰ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebe-
nenfalls substituiertes Aryl steht.

5. Es wurde ferner gefunden, daß man die Thienylharn-
stoffe oder -isoharnstoffe der Formel VI erhält,



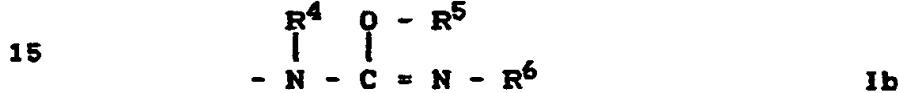
VI

35

5 in welcher

n für 3, 4, 5 oder 6 steht,

10 A für die Reste Ia und Ib steht



15 R³ für den Fall, daß n für 3,5,6 steht, für die Reste CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht und für den Fall, daß n für 4 steht, für die Reste COOCH₃, COO(C₂₋₄-Alkenyl), CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,

20 R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

25 R⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,

30 R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,

35 R⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

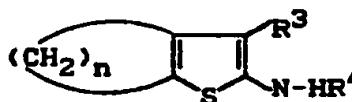
R⁸ für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl steht,

5 R^9 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

10 R^{10} für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

a) wenn man für den Fall, daß A für den Rest Ia steht und R^5 für Wasserstoff steht, Thienylamine der Formel VII

15



VII

20

'in welcher

n , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben

25

mit Isocyanaten der Formel VIII



VIII

'in welcher

30

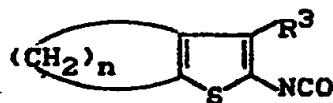
R^6 die oben angegebene Bedeutung hat.

umsetzt, oder

35

- 5 b) wenn man für den Fall, daß A für den Rest Ia steht und R⁴ für Wasserstoff steht, Thienyl-isocyanate der Formel IX

10



15

in welcher

n und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Aminen der Formel IV



IV

20

in welcher

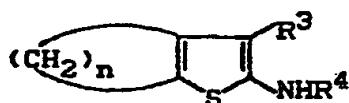
R⁵ und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,

25

umsetzt, oder

- c) wenn man für den Fall, daß A für den Rest Ib steht, Thienylamine der Formel VII

30



35

5 n , \mathbb{R}^3 und \mathbb{R}^4 die oben angegebene Bedeutung haben.

mit Imidokohlensäureesterhalogeniden der
Formel X

$$\text{Hal} - \text{C} = \text{N} - \text{R}^6$$

\diagdown
 $\text{O}-\text{P}^5$

in welcher

15 R^5 und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen steht.

20 umsetzt.

Es war völlig überraschend, daß die Thienylharnstoffe der Formel I leistungsfördernde Eigenschaften bei Tieren aufweisen. Es gab aus dem Stand der Technik keinerlei Hinweis auf diese neue Verwendung der teilweise bekannten Thienylharnstoffe der Formel I.

Bevorzugt sind Thienylharnstoffe der Formel I in welcher

30 A für die Reste Ia oder Ib steht.

R^1 für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes C_{1-6} -Acyl, gegebenenfalls substituiertes Aroyl, insbe-

5 sondere Benzoyl, für gegebenenfalls durch Halogen,
C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, Aryl, insbesondere
Phenyl, Aryloxy, insbesondere Phenoxy, Arylthio,
insbesondere Phenylthio, Amino, C₁₋₄-Alkylamino,
10 Di-C₁₋₄-alkylamino, Arylamino, insbesondere Phenyl-
amino substituiertes C₁₋₆-Alkyl sowie für Phenyl
steht, wobei die Phenylreste gegebenenfalls einen
oder mehrere der folgenden Substituenten tragen:
Halogen, C₁₋₄-Alkyl, CN, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio,
15 Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Amino, C₁₋₄-Alkyl-
amino, Di-C₁₋₄- alkylamino, C₁₋₄-Alkoxyalkyl,
C₁₋₄-Halogenalkyl, C₁₋₄-Halogenalkoxy, C₁₋₄-Ha-
logenalkylthio, Methylendioxy oder Ethylendioxy, die
gegebenenfalls halogensubstituiert sind, Acyl.

20 R² für die bei R¹ aufgeführten Reste steht,

R¹ und R² gemeinsam mit den angrenzenden beiden C-Atomen
für gesättigte oder ungesättigte carbocyclische Reste
mit 5-8 Ringgliedern stehen, die gegebenenfalls durch
25 OH, C₁₋₄-Alkyl, Halogen, Nitro, CN, C₁₋₄-Alkoxy,
C₁₋₄-Alkylthio, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Amino,
C₁₋₄-Alkylamino, C₁₋₄-Dialkylamino, C₁₋₄-Halogenal-
kyl, C₁₋₄-Halogenalkoxy, C₁₋₄-Halogenalkylthio,
30 C₁₋₄-Alkoxyalkyl substituiert sind und einer der
Ringglieder, die nicht an den Thiophenring gebunden
sind, eine Carbonylfunktion (C = O) tragen kann; für
den Fall, daß R¹ und R² mit den angrenzenden C-Atomen
einen heterocyclischen Ring bilden, hat dieser 5 -
6 Ringglieder und trägt O, S oder N als Heteroatome.
35

5 R³ für die Rest CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,

R⁴ für Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl steht,

10 R⁵ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen,
C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, Aryl, insbesondere
Phenyl, Aryloxy, insbesondere Phenoxy, Arylthio,
insbesondere Phenylthio, Amino, C₁₋₄-Alkylamino,
Di-C₁₋₄-alkylamino substituiertes C₁₋₆-Alkyl,
C₃₋₈-Cycloalkyl, C₂₋₆-Alkenyl ferner für Phenyl
15 oder Naphthyl steht, wobei die Phenylreste ge-
gebenenfalls einen oder mehrere der folgenden
Substituenten tragen: Halogen, C₁₋₄-Alkyl, CN,
C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, Phenyl, Phenoxy,
Phenylthio, Amino, C₁₋₄-Alkylamino, Di-C₁₋₄-al-
kylamino, C₁₋₄-Alkoxyalkyl, C₁₋₄-Halogenalkyl,
20 C₁₋₄-Halogenalkoxy, C₁₋₄-Halogenalkylthio, Methy-
lendioxy oder Ethylendioxy, die gegebenenfalls
halogensubstituiert sind, sowie für Thienyl steht,
das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch
25 C₁₋₄-Alkyl, CN, Halogen, C₁₋₄-Alkoxy carbonyl
substituiert ist.

R⁶, R⁷ und R⁹ für die bei R⁵ angeführten Reste stehen,

30 R⁸ für Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, C₃₋₈-Cycloalkyl
steht,

35 R¹⁰ für die bei R⁵ angeführten Reste, mit Ausnahme von
Wasserstoff steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in
welcher

5 A für die Reste Ia und Ib steht.

R¹ für Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiert ist, Phenyl, das gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl, Halogen, 10 C₁₋₄-Halogenalkyl, insbesondere Trifluormethyl, C₁₋₄-Halogenaalkoxy, insbesondere Trifluormethoxy substituiert ist, für Nitro, Acyl, insbesondere Acetyl, steht.

15 R² für die bei R¹ angegebenen Reste steht,

R¹ und R² gemeinsam mit den angrenzenden C-Atomen für einen gesättigten 5-8-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl substituiert ist und gegebenenfalls an den Ringgliedern, die nicht an den Thiophenring gebunden sind, eine Carbonylfunktion trägt, sowie gemeinsam mit den angrenzenden C-Atomen für einen annellierten Benzolring stehen, der gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Chlor, Nitro, C₁₋₄-Alkyl substituiert ist. 20 25

R³ für die Reste CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,

R⁴ und R⁶ für Wasserstoff stehen, 30

R⁵ für Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₄-Alkylthio-C₁₋₄-alkyl, Cycloalkyl mit bis zu 8 C-Atomen, C₂₋₄-Alkenyl, Phenyl, das gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl, 35 C₁₋₄-Halogenalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Halogen, insbesondere

5 Chlor, Nitro, substituiert ist, Naphthyl, Thienyl,
das gegebenenfalls durch CN, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-
Alkoxycarbonyl substituiert ist, steht,

10 R⁷ für Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, insbesondere Methyl,
Ethyl, n-, t-Butyl, C₂₋₄-Alkenyl, insbesondere Allyl,
sowie für Phenyl steht,

R⁸ für Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl steht,

15 R⁹ für Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, insbesondere Methyl,
Ethyl steht,

R¹⁰ für C₁₋₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Phenyl steht.

20 Insbesondere seien Verbindungen der Formel I genannt, in
welcher

A für den Rest der Formel Ia steht,

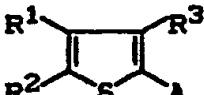
25 R¹ für Wasserstoff, C₁₋₅-Alkyl, insbesondere Methyl,
Ethyl, Isopropyl, t-Butyl, n-Pentyl, Acetyl, Phenyl,
Nitro steht,

30 R² für die bei R¹ angeführten Reste steht,

35 R¹ und R² gemeinsam für einen an den Thiophenring ankon-
densierten Cyclopantan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-,
Cyclooctan-, Cyclohexanon- oder Benzolring stehen,
die gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl, insbesondere

- 5 Methyl, Halogen, insbesondere Chlor, Nitro substituiert sein können, stehen,
- 10 R³ für die Reste CN, CONR⁸R⁹, COOR⁷, COR¹⁰ steht,
- 15 R⁴ und R⁶ für Wasserstoff stehen,
- 20 R⁵ für Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, Cycloalkyl mit bis zu 6 C-Atomen, Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Chlor, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl substituiert ist, steht,
- 25 R⁷ für Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-, t-Butyl, C₂₋₄-Alkenyl insbesondere Allyl, sowie für Phenyl steht,
- 30 R⁸ für Wasserstoff steht,
- 35 R⁹ für Wasserstoff oder Methyl steht,
- 40 R¹⁰ für Methyl oder Phenyl steht.

5 Im einzelnen seien neben den in den Beispielen genannten die folgenden Verbindungen genannt:

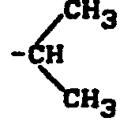
			$A = -\text{NH}-\text{CO}-\text{NHR}^6$	
10	R^1	R^2	R^3	R^6
15	H		3-CO2Et	-CH3
20	H		3-CO2Et	
25	H		3-CO2Et	
30	H		3-CO2Et	-CH3
35	H		3-CO2Et	

5	R ¹	R ²	R ³	R ⁶
10	H		3-CO ₂ Et	-
15	H		3-CO ₂ Et	sec-Butyl
	H		3-CO ₂ Et	tert.-Butyl
20	H		3-CO ₂ Et	tert.-Butyl
	-CH ₃	-Et	3-CO ₂ Et	
	-CH ₃	-Et	3-CO ₂ Et	-
25	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}$		CONH ₂	CH ₃
	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}$		CONH ₂	1-Propyl
	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}$		CONH ₂	n-Butyl
	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}$		CONH ₂	Cyclohexyl
	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}$		CONH ₂	Phenyl
30	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}$		CONH ₂	4-Chlorophenyl
	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}$		CONHC ₂ H ₅	CH ₃
	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}$		CONHC ₂ H ₅	1-Propyl
	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--S--CH}_2\text{CH}_2\text{--}$		CONH ₂	CH ₃
	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--O--CH}_2\text{CH}_2\text{--}$		CONH ₂	CH ₃
35	$\leftarrow\text{CH}_2\text{--NH--CH}_2\text{CH}_2\text{--}$		COOC ₂ H ₅	CH ₃

5

 $\text{A} = -\text{NH}-\text{CO}-\text{NR}^5\text{R}^6$

	R^1	R^2	R^3	R^5	R^6
10	CH_2CH_2	COOCH_3	CH_3	CH_3	
	CH_2CH_2	COOCH_3	CH_3	C_2H_5	
	CH_2CH_2	COOCH_3	C_2H_5	C_2H_5	
	CH_2CH_2	CONH_2	CH_3	CH_3	
	CH_2CH_2	CONH_2	CH_3	C_2H_5	
	CH_2CH_2	CONH_2	C_2H_5	C_2H_5	
15	CH_2CH_2	CN	CH_3	CH_3	
	CH_2CH_2	CN	CH_3	C_2H_5	
	CH_2CH_2	CN	C_2H_5	C_2H_5	
	CH_2CH_2	COOCH_3	CH_3	CH_3	
	CH_2CH_2	COOCH_3	CH_3	C_2H_5	
	CH_2CH_2	COOCH_3	C_2H_5	C_2H_5	
20	CH_2CH_2	CONH_2	CH_3	CH_3	
	CH_2CH_2	CONH_2	CH_3	C_2H_5	
	CH_2CH_2	CONH_2	CH_3	C_2H_5	
	CH_2CH_2	CONH_2	C_2H_5	C_2H_5	
	CH_2CH_2	CN	CH_3	CH_3	
	CH_2CH_2	CN	C_2H_5	C_2H_5	
25	CH_2CH_2	CN	CH_3	CH_3	
	CH_2CH_2	CN	C_2H_5	C_2H_5	
	CH_2CH_2	CN	CH_3	CH_3	
	CH_2CH_2	CN	C_2H_5	C_2H_5	
	CH_2CH_2	CN	CH_3	CH_3	
	CH_2CH_2	CN	C_2H_5	C_2H_5	

	R^1	R^2	R^3	R^6 ($\text{R}^5 = \text{H}$)
30	H	$-\text{CH}_3$	$3-\text{CO}_2\text{Et}$	
	H	$-\text{CH}_3$	$3-\text{CO}_2\text{Et}$	$-\text{CH}_3$
35	H	$-\text{CH}_3$	$3-\text{CO}_2\text{Et}$	
	H	$-\text{CH}_3$	$3-\text{CO}_2\text{Et}$	

⁵ R ¹	R ²	R ³	R ⁶
	H		-CH ₃
	H		-
	H		-
20 H	-Et	3-CO ₂ Et	-CH ₃
H	-Et	3-CO ₂ Et	-
25 H	-Et	3-CO ₂ Et	-
H	-Et	3-CO ₂ Et	-
30 H	-Et	3-CO ₂ Et	tert.-Butyl
			(R ⁵), (R ⁶)
H	-Et	3-CO ₂ Et	-CH ₃ , -CH ₃
35 -Et	-CH ₃	3-CO ₂ Et	-CH ₃ , -CH ₃

0202538

	R^1	R^2	R^3	R^6
	CH_3	H	$COOC_2H_5$	CH_3
	CH_3	H	$COOC_2H_5$	i-Propyl
10	CH_3	H	$COOC_2H_5$	i-Butyl
	CH_3	H	$COOC_2H_5$	Cyclopentyl
	CH_3	H	$COOC_2H_5$	Cyclohexyl
	CH_3	H	$COOC_2H_5$	Phenyl
	CH_3	H	$COOC_2H_5$	4-Methoxyphenyl
15	H	$n-C_5H_{11}$	$COOC_2H_5$	CH_3
	H	$n-C_5H_{11}$	$COOC_2H_5$	i-Propyl
	H	$n-C_5H_{11}$	$COOC_2H_5$	i-Butyl
	H	$n-C_5H_{11}$	$COOC_2H_5$	Cyclopentyl
	H	$n-C_5H_{11}$	$COOC_2H_5$	Cyclohexyl
20	H	$n-C_5H_{11}$	$COOC_2H_5$	Phenyl
	H	$n-C_5H_{11}$	$COOC_2H_5$	4-Chlorophenyl
	H	$n-C_5H_{11}$	$COOC_2H_5$	4-Methoxyphenyl
	H	Phenyl	$3-COOC_2H_5$	Cyclopropyl
25			$O-R^5$	

	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶
30					
	-CH ₃	-CH ₃	3-CO ₂ Et	-Et	-CH ₃
35	-H	- 	3-CO ₂ Et	-Et	-CH ₃
	-H	-H	3-CO ₂ Et	-Me	- 

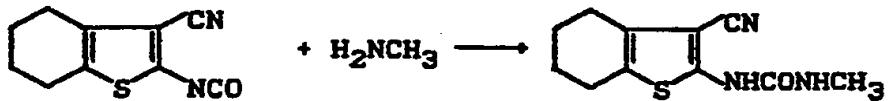
Le A 23 725

5 Die Thienylharnstoffe der Formel I sind teilweise bekannt.
Sie lassen sich analog zu bekannten Verfahren herstellen
(DE-OS 2 122 636, 2 627 935).

Die Thienylverbindungen der Formel II, in welcher der Rest
10 A für den Harnstoffrest der Formel Ia in 2-Stellung des
Thienylrings steht, lassen sich besonders vorteilhaft her-
stellen, indem man Thienyl-2-isocyanat der Formel III mit
den Aminen der Formel IV umsetzt (vgl. Verfahren 2 oben).

15 Verwendet man 2-Isocyanato-3-cyano-4,5-tetramethylen-thio-
phen und Methylamin, lässt sich der Reaktionsverlauf durch
folgendes Reaktionsschema darstellen:

20



25

Als Verbindungen der Formel III werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die in den Substituenten R^1 , R^2 und R^3 die bei den Verbindungen der Formel I genannten bevorzugten Bedeutungen besitzen. Die Verbindungen der Formel III sind 30 neu. Ihre Herstellung erfolgt nach dem unter 4 angegebenen Verfahren, das weiter unten näher erläutert wird.

Im einzelnen seien neben den in den Beispielen genannten die folgenden Verbindungen der Formel III genannt:

35

- 5 2-Isocyanato-3-cyano-thiophen
2-Isocyanato-3-carbethoxy-5-isobutyl-thiophen
2-Isocyanato-3-cyano-4,5-trimethylen-thiophen
2-Isocyanato-3-methoxycarbonyl-4,5-trimethylen-thiophen
2-Isocyanato-3-ethoxycarbonyl-4,5-trimethylen-thiophen
10 2-Isocyanato-3-t-butoxycarbonyl-4,5-trimethylen-thiophen
2-Isocyanato-3-cyano-4,5-pentamethylen-thiophen
2-Isocyanato-3-methoxycarbonyl-4,5-pentamethylen-thiophen
2-Isocyanato-3-ethoxycarbonyl-4,5-pentamethylen-thiophen
2-Isocyanato-3-t-butoxycarbonyl-4,5-pentamethylen-thiophen
15 2-Isocyanato-3-carbethoxy-5-phenyl-thiophen
2-Isocyanato-3-carbethoxy-4-methyl-5-phenyl-thiophen

Als Verbindungen der Formel IV werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die in den Substituenten R⁵ und R⁶ die bei 20 den Verbindungen der Formel I genannten bevorzugten Bedeutungen haben. Die Verbindungen der Formel IV sind bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

- 25 Im einzelnen seien folgende Verbindungen der Formel IV genannt:
Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, n-Propylamin, Di-n-propylamin, Isopropylamin, Di-isopropylamin, n-Butylamin, i-Butylamin, sec-Butylamin, t-Butylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Anilin, 30 2-Chloranilin, 3-Chloranilin, 4-Chloranilin, 2-Nitroanilin, 3- Nitroanilin, 4-Nitroanilin, 2-Methylanilin, 3-Methylanilin, 4-Methylanilin, 2-Methoxyanilin, 3-Methoxyanilin, 4-Methoxyanilin, 2-Trifluormethylanilin, 3-Trifluormethylanilin, 4-Trifluormethylanilin.
35

- 5 Zur Herstellung der Thienylharnstoffe der Formel II werden die Thienylisocyanate der Formel III und die Amine der Formel IV in etwa äquimolaren Mengen umgesetzt. Ein Überschuß der einen oder der anderen Komponente bringt keine wesentlichen Vorteile.
- 10 Die Umsetzung kann mit oder ohne Verdünnungsmittel erfolgen. Als Verdünnungsmittel seien genannt:
- 15 Alle inerten organischen Lösungsmittel. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol,
- 20 ferner Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, weiterhin Ketone, wie Aceton, Methylethyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, außerdem Ester, wie Essigsäure-methylester und -ethylester, ferner Nitri-
- 25 le, wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Benzonitril, Glutarsäuredinitril, darüber hinaus Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.
- 30 Zur Beschleunigung des Reaktionsverlaufs können Katalysatoren zugesetzt werden. Als solche sind geeignet: z.B. tertiäre Amine wie Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Triethylamin, Triethylendiamin, Trimethylen-tetrahydro-
- 35 pyridimidin; ferner Zinn-II- und Zinn-IV-Verbindungen

5

wie Zinn-II-octoat oder Zinn-IV-chlorid. - Die als Reaktionsbeschleuniger genannten tertiären Amine, z.B. Pyridin, können auch als Lösungsmittel verwendet werden.

10 Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20° und 70°C.

15 Normalerweise arbeitet man unter Normaldruck, jedoch kann es zweckmäßig sein, z.B. beim Einsatz niedrig siedender Amine, in geschlossenen Gefäßen unter Druck zu arbeiten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 setzt man die Ausgangsstoffe im allgemeinen in stöchiometrischen Verhältnissen ein, günstig ist jedoch ein geringer Überschuß des Amins. Die Katalysatoren werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,1 Mol pro Mol der Reaktionskomponenten angewandt, jedoch sind auch größere
25 Mengen, z.B. der tertiären Amine, anwendbar.

Die Reaktionsprodukte werden isoliert, indem man aus den entsprechenden Lösungsmitteln direkt ausfallende Produkte filtriert oder indem man das Lösungsmittel abdestilliert.
30

Wie bereits erwähnt sind die Thienylisocyanate der Formel III neu. Bevorzugt sind Thienylisocyanate der Formel III, die in den Substituenten R¹-R³, die bei den Verbindungen der Formel I für die Substituenten R¹-R³ angegebenen be-
35

5 vorzugten Bedeutungen haben. Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind im einzelnen die im Verfahren 2 angegebenen Verbindungen.

Thienylisocyanate der Formel III lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden Thienylamine der Formel V mit Phosgen herstellen. Verwendet man 2-Amino-3-acetyl-4,5-tetramethylenthienophen und Phosgen, lässt sich der Reaktionsablauf durch folgendes Reaktionsschema darstellen:

15



Als Thienylamine der Formel V werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die in den Substituenten R¹-R³ die bei den Verbindungen der Formel I angegebenen bevorzugten Bedeutungen haben. Die Verbindungen der Formel V sind bekannt oder lassen sich analog zu bekannten Verfahren herstellen (K. Gewald et al. Chem. Ber. 98 (1965), S. 3571, Chem. Ber. 99 (1966), S. 94, EP-OS 4 931).

Im einzelnen seien folgende Verbindungen der Formel V genannt:

- 2-Amino-3-cyano-4,5-trimethylen-thiophen
- 30 2-Amino-3-methoxycarbonyl-4,5-trimethylen-thiophen
- 2-Amino-3-ethoxycarbonyl-4,5-trimethylen-thiophen
- 2-Amino-3-t-butoxy-carbonyl-4,5-trimethylen-thiophen
- 2-Amino-3-cyano-4,5-tetramethylen-thiophen
- 2-Amino-3-methoxycarbonyl-4,5-tetramethylen-thiophen

35

- 5 2-Amino-3-ethoxycarbonyl-4,5-tetramethylen-thiophen
2-Amino-3-t-butoxycarbonyl-4,5-tetramethylen-thiophen
2-Amino-3-cyano-4,5-pentamethylen-thiophen
2-Amino-3-methoxycarbonyl-4,5-pentamethylen-thiophen
2-Amino-3-ethoxycarbonyl-4,5-pentamethylen-thiophen
10 2-Amino-3-t-butoxycarbonyl-4,5-pentamethylen-thiophen
2-Amino-3-carbethoxy-4-methyl-5-phenyl-thiophen
2-Amino-3-carbethoxy-4-methyl-5-ethyl-thiophen
2-Amino-3-carbethoxy-5-n-butyl-thiophen
2-Amino-3-carbethoxy-5-isobutyl-thiophen
15 2-Amino-3-carbethoxy-4-ethyl-5-methyl-thiophen
2-Amino-3-carbethoxy-5-phenyl-thiophen
2-Amino-3-carbethoxy-5-ethylthiophen
2-Amino-3-carbethoxy-5-isopropylthiophen
- 20 20 Die Umsetzung der Amine der Formel V mit Phosgen kann mit oder ohne Verdünnungsmittel erfolgen.
- Als Verdünnungsmittel seien genannt: inerte organische Lösungsmittel, insbesondere aliphatische und aromatische, 25 gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Methylenechlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol.
- 30 Die Umsetzung erfolgt bei -20 bis +180°C, bevorzugt bei -10 bis +100°C. Es kann bei Normaldruck oder bei erhöhtem Druck gearbeitet werden.

35

5 Die Ausgangsstoffe werden in äquimolaren Mengen eingesetzt, bevorzugt ist ein Überschuß an Phosgen von 2-3 Mol pro Mol Amin der Formel V.

10 Die Reaktion wird ohne oder in Gegenwart von Säurebindemitteln durchgeführt. Säurebindemittel sind bevorzugt z.B. tertiäre Amine wie Pyridin, Dimethylanilin.

15 Die Amine der Formel V werden zu einer Lösung von Phosgen zugegeben und gegebenenfalls unter weiterem Einleiten von Phosgen umgesetzt. Die Umsetzung kann auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

20 Wie bereits erwähnt, sind die Thienylharnstoffe der Formel VI neu.

25 Bevorzugt sind Thienylharnstoffe der Formel VI, in der die Reste R³ und A die bei den Verbindungen der Formel I angegebenen bevorzugten Bedeutungen haben. Im einzelnen seien die weiter vorne aufgeführten Thienylharnstoffe genannt.

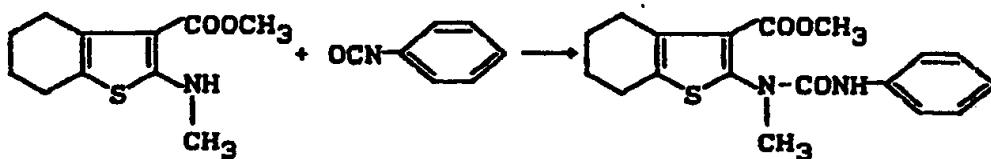
30 35 Thienylharnstoffe der Formel VI, in welcher A für den Rest Ia steht und R⁴ für Wasserstoff steht, lassen sich nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren aus den entsprechenden Thienylisocyanaten und den entsprechenden Aminen herstellen. Einzelheiten dieses Verfahrens sind bereits weiter oben angegeben.

Thienylharnstoffe der Formel VI, in welcher A für den Rest Ia steht und R⁵ für Wasserstoff steht, lassen sich aus den

5 entsprechenden Thienylaminen der Formel VII durch Umsetzung mit Isocyanaten der Formel VIII herstellen. Verwendet man 2-Methylamino-3-methoxycarbonyl-4,5-trimethylthiophen und Phenylisocyanat, läßt sich der Reaktionsablauf durch das folgende Reaktionsschema wiedergeben:

10

15



Die als Ausgangsprodukte zu verwendenden Thienylamine der Formel VII sind bekannt oder lassen sich analog zu bekannten Verfahren herstellen (K. Gewald Chem. Ber. 98 (1965), S. 3571, Chem. Ber. 99 (1966), S. 94, EP-OS 4 931, G. Coppola et.al. J. Heterocycl. Chem. 1982, S. 717).

Es werden bevorzugt die Thienylamine der Formel VII eingesetzt, die in den Substituenten R³ und R⁴ die bei den Verbindungen der Formel I angegebenen bevorzugten Bedeutungen haben.

Im einzelnen seien die auf Seite 28 und 29 aufgeführten Verbindungen der Formel VII genannt.

35

5 Die als Ausgangsprodukte zu verwendenden Isocyanate sind bekannt. Als Beispiele seien im einzelnen genannt: Methylisocyanat, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl- und Phenylisocyanat, 3-Chlorphenylisocyanat, 4-Chlorphenylisocyanat, 2,6-Dichlorphenylisocyanat.

Die erfundungsgemäße Umsetzung zwischen den Thienylaminen und den Isocyanaten führt man vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durch. Als solche eignen sich 15 alle inerten organischen Lösungsmittel. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, 20 Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, ferner Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dixan, weiterhin Ketone, wie Aceton, Methylethyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, außerdem Ester, 25 wie Essigsäure-methylester und -ethylester, ferner Nitrite, wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Benzonitril, Glutarsäuredinitril, darüber hinaus Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Zur Beschleunigung des Reaktionsverlaufs können Katalysatoren zugesetzt werden. Als solche sind geeignet: z.B. 35 tertiäre Amine wie Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin,

5 Triethylamin, Triethylendiamin, Trimethylen-tetrahydro-pyrimidin; ferner Zinn-II- und Zinn-IV-Verbindungen wie Zinn-II-octoat oder Zinn-IV-chlorid. - Die als Reaktionsbeschleuniger genannten tertiären Amine, z.B. Pyridin, können auch als Lösungsmittel verwendet werden.

10

Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20° und 70°C.

15

Normalerweise arbeitet man unter Normaldruck, jedoch kann es zweckmäßig sein, z.B. beim Einsatz niedrig siedender Isocyanate, in geschlossenen Gefäßen unter Druck zu arbeiten.

20

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man die Ausgangsstoffe im allgemeinen in stöchiometrischen Verhältnissen ein, günstig ist jedoch ein geringer Überschuß des Isocyanats. Die Katalysatoren werden 25 vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,1 Mol pro Mol der Reaktionskomponenten angewandt, jedoch sind auch größere Mengen, z.B. der tertiären Amine, anwendbar.

30

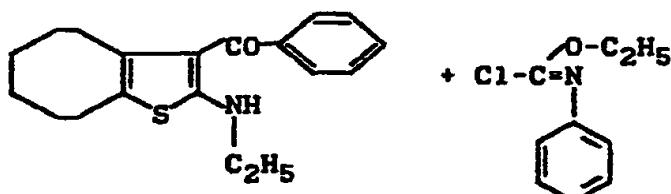
Die Reaktionsprodukte werden isoliert, indem man aus den entsprechenden Lösungsmitteln direkt ausfallende Produkte filtriert oder indem man das Lösungsmittel abdestilliert.

35

Thienylischarnstoffe der Formel VI, in welcher A für den Rest Ib steht, lassen sich aus den entsprechenden Thienylaminen der Formel VII durch Umsetzung mit den entsprechenden Imidokohlensäureesteralogeniden der Formel X her-

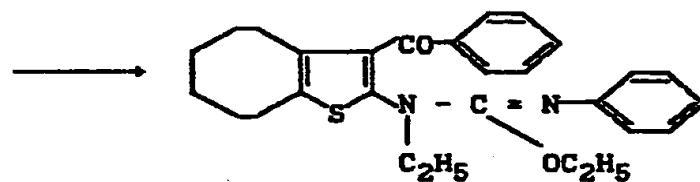
5 stellen. Verwendet man 2-Ethylamino-3-benzoyl-4,5-hexamethylenthiophen und N-Phenyl-imidokohlensäureethylesterchlorid, läßt sich der Reaktionsablauf durch das folgende Reaktionsschema wiedergeben:

10



15

20



Es werden bevorzugt die weiter oben als bevorzugt angegebenen Thienylamine eingesetzt.

25 Imidokohlensäureesterhalogenide sind bekannt.

In Formel X haben R⁵ und R⁶ bevorzugt die weiter oben angegebenen bevorzugten Bedeutungen.

30 Halogen steht insbesondere für Chlor.

Im einzelnen seien folgende Imidokohlensäureesterhalogenide genannt: N-Methylimidokohlensäureethylesterchlorid, N-

Ethyl-imidokohlensäureethylesterchlorid, N-Propyl-imido-

35 kohlensäureestermethylesterchlorid, N-Phenylimidokohlensäureethylesterchlorid.

5 Die Umsetzung erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren, Katalysatoren und Verdünnungsmitteln.

Die Verbindungen der Formel VII und X werden bevorzugt äquimolar eingesetzt. Ein Überschuß der einen oder anderen
10 Komponente bringt keinen wesentlichen Vorteil.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte
15 Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, ferner Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Di-
20 glykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, weiterhin Ketone, wie Aceton, Methylethyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, außerdem Ester, wie Essigsäure-methylester und -ethylester, ferner Nitrile, wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Benzonitril, Glutarsäuredinitril,
25 darüber hinaus Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

30 Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalicarbonate, -hydroxide oder -alkoholate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliumhydroxid, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -ethylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Trime-
35

5 thylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin,
Dimethylbenzylamin, Pyridin und 4-Dimethylaminopyridin.

Als Katalysatoren können Verbindungen verwendet werden,
welche gewöhnlich bei Reaktionen in Zweiphasensystemen aus
10 Wasser und mit Wasser nicht mischbaren organischen Lö-
sungsmitteln zum Phasentransfer von Reaktanden dienen
(Phasentransferkatalysatoren). Als solche sind vor allem
Tetraalkyl- und Trialkylaralkyl-ammoniumsalze mit vor-
zugsweise 1 bis 10, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffen je
15 Alkylgruppe, vorzugsweise Phenyl als Arylbestandteil der
Aralkylgruppe und vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1
oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil der Aralkylgruppen
bevorzugt. Hierbei kommen vor allem die Halogenide, wie
Chloride, Bromide und Iodide, vorzugsweise die Chloride
20 und Bromide in Frage. Beispielhaft seien Tetrabutylammo-
niumbromid, Benzyl-triethylammoniumchlorid und Methyltri-
octylammoniumchlorid genannt.

Die Reaktionstemperatur wird zwischen etwa 0°C und 130°C,
25 vorzugsweise zwischen etwa 20°C und 60°C gehalten. Das
Verfahren wird vorzugsweise bei Normaldruck durchgeführt.
Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

Die Wirkstoffe werden als Leistungsförderer bei Tieren zur
30 Förderung und Beschleunigung des Wachstums, der Milch- und
Wollproduktion, sowie zur Verbesserung der Futterverwer-
tung, der Fleischqualität und zur Verschiebung des

5 Fleisch-Fett-Verhältnisses zugunsten von Fleisch eingesetzt. Die Wirkstoffe werden bei Nutz-, Zucht-, Zier- und Hobbytieren verwendet.

Zu den Nutz- und Zuchttieren zählen Säugetiere wie z.B.
10 Rinder, Schweine, Pferde, Schafe, Ziegen, Kaninchen, Hasen, Damwild, Pelztiere wie Nerze, Chinchilla, Geflügel wie z.B. Hühner, Puten, Gänse, Enten, Tauben, Fische wie z.B. Karpfen, Forellen, Lachse, Aale, Schleien, Hechte, Reptilien wie z.B. Schlangen und Krokodile.
15

Zu den Zier- und Hobbytieren zählen Säugetiere wie Hunde und Katzen, Vögel wie Papageien, Kanarienvögel, Fische wie Zier- und Aquarienfische z.B. Goldfische.

20 Die Wirkstoffe werden unabhängig vom Geschlecht der Tiere während allen Wachstums- und Leistungsphasen der Tiere eingesetzt. Bevorzugt werden die Wirkstoffe während der intensiven Wachstums- und Leistungsphase eingesetzt. Die intensive Wachstums- und Leistungsphase dauert je nach
25 Tierart von einem Monat bis zu 10 Jahren.

Die Menge der Wirkstoffe, die den Tieren zur Erreichung des gewünschten Effektes verabreicht wird, kann wegen der günstigen Eigenschaften der Wirkstoffe weitgehend variiert
30 werden. Sie liegt vorzugsweise bei etwa 0,001 bis 50 mg/kg insbesondere 0,01 bis 5 mg/kg Körpergewicht pro Tag. Die passende Menge des Wirkstoffs sowie die passende Dauer der Verabreichung hängen insbesondere von der Art, dem Alter, dem Geschlecht, dem Gesundheitszustand und der Art der
35 Haltung und Fütterung der Tiere ab und sind durch jeden Fachmann leicht zu ermitteln.

- 5 Die Wirkstoffe werden den Tieren nach den üblichen Methoden verabreicht. Die Art der Verabreichung hängt insbesondere von der Art, dem Verhalten und dem Gesundheitszustand der Tiere ab.
- 10 Die Wirkstoffe können einmalig verabreicht werden. Die Wirkstoffe können aber auch während der ganzen oder während eines Teils der Wachstumsphase temporär oder kontinuierlich verabreicht werden. Bei kontinuierlicher Verabreichung kann die Anwendung ein- oder mehrmals täglich 15 in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen erfolgen.

Die Verabreichung erfolgt oral oder parenteral in dafür geeigneten Formulierungen oder in reiner Form. Orale Formulierungen sind Pulver, Tabletten, Granulate, Drenche, 20 Boli sowie Futtermittel, Prämixe für Futtermittel, Formulierungen zur Verabreichung über Trinkwasser.

Die oralen Formulierungen enthalten den Wirkstoff in Konzentrationen von 0,01 ppm - 100 %, bevorzugt von 0,01 ppm 25 - 1 %.

- Parenterale Formulierungen sind Injektionen in Form von Lösungen, Emulsionen und Suspensionen, sowie Implantate.
- 30 Die Wirkstoffe können in den Formulierungen allein oder in Mischung mit anderen Wirkstoffen, Mineralsalzen, Spurenelementen, Vitaminen, Eiweißstoffen, Farbstoffen, Fetten oder Geschmacksstoffen vorliegen.

5 Die Konzentration der Wirkstoffe im Futter beträgt normalerweise etwa 0,01-500 ppm, bevorzugt 0,1-50 ppm.

Die Wirkstoffe können als solche oder in Form von Prämixen oder Futterkonzentraten dem Futter zugesetzt werden.

10

Beispiel für die Zusammensetzung eines Kükenaufzuchtfutters, das erfindungsgemäßen Wirkstoff enthält:

15 200 g Weizen, 340 g Mais, 361 g Sojaschrot, 60 g Rinderfettalg, 15 g Dicalciumphosphat, 10 g Calciumcarbonat, 4 g jodiertes Kochsalz, 7,5 g Vitamin-Mineral-Mischung und 2,5 g Wirkstoff-Prämix ergeben nach sorgfältigem Mischen 1 kg Futter.

20

In einem kg Futtermischung sind enthalten:

600 I.E. Vitamin A, 100 I.E. Vitamin D₃, 10 mg Vitamin E, 1 mg Vitamin K₃, 3 mg Riboflavin, 2 mg Pyridoxin,

20 mcg Vitamin B₁₂, 5 mg Calciumpantothenat, 30 mg Nikotinsäure, 200 mg Cholinchlorid, 200 mg Mn SO₄ x H₂O,

25 140 mg Zn SO₄ x 7 H₂O, 100 mg Fe SO₄ x 7 H₂O und 20 mg Cu SO₄ x 5 H₂O.

2,5 g Wirkstoff-Prämix enthalten z.B. 10 mg Wirkstoff,

1 g DL-Methionin, Rest Sojabohnenmehl.

30

35

5 Beispiel für die Zusammensetzung eines Schweinaufzucht-futters, das erfindungsgemäßen Wirkstoff enthält:

630 g Futtergetreideschrot (zusammengesetzt aus 200 g Mais, 150 g Gerste-, 150 g Hafer- und 130 g Weizenschrot),
10 80 g Fischmehl, 60 g Sojaschrot, 60 g Tapiokamehl, 38 g Bierhefe, 50 g Vitamin-Mineral-Mischung für Schweine, 30 g Leinkuchenmehl, 30 g Maiskleberfutter, 10 g Sojaöl, 10 g Zuckerrohrmelasse und 2 g Wirkstoff-Prämix (Zusammensetzung z.B. wie beim Kükenfutter) ergeben nach sorgfältigem Mischen 1 kg Futter.

Die angegebenen Futtergemische sind zur Aufzucht und Mast von vorzugsweise Küken bzw. Schweinen abgestimmt, sie können jedoch in gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung
20 auch zur Fütterung anderer Tiere verwendet werden.

25

30

35

5 Beispiel A

Ratten-Fütterungsversuch

Weibliche Laborratten 90-110 g schwer vom Typ SPF Wistar
10 (Züchtung Hagemann) werden ad lib mit Standard Ratten-
futter, das mit der gewünschten Menge Wirkstoff versetzt
ist, gefüttert. Jeder Versuchsansatz wird mit Futter der
identischen Charge durchgeführt, so daß Unterschiede in
der Zusammensetzung des Futters die Vergleichbarkeit der
15 Ergebnisse nicht beeinträchtigen können.

Die Ratten erhalten Wasser ad lib.

Jeweils 12 Ratten bilden eine Versuchsgruppe und werden
20 mit Futter, das mit der gewünschten Menge Wirkstoff
versetzt ist gefüttert. Eine Kontrollgruppe erhält Futter
ohne Wirkstoff. Das durchschnittliche Körpergewicht sowie
die Streuung in den Körpergewichten der Ratten ist in
jeder Versuchsgruppe gleich, so daß eine Vergleichbarkeit
25 der Versuchsgruppen untereinander gewährleistet ist.

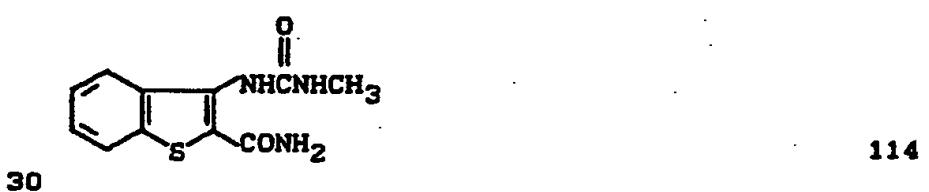
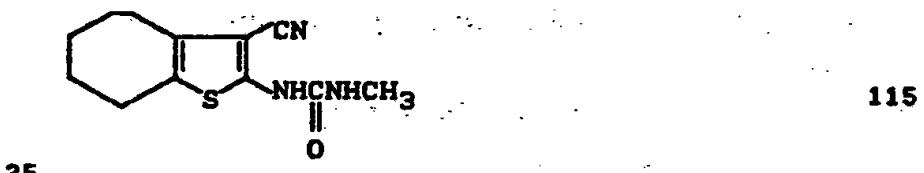
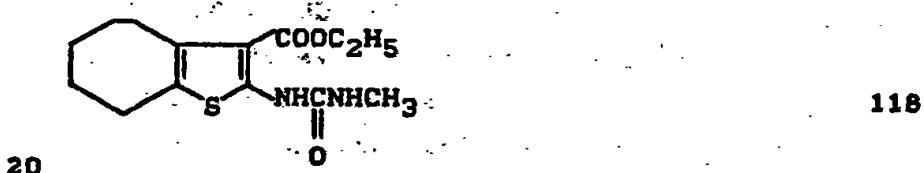
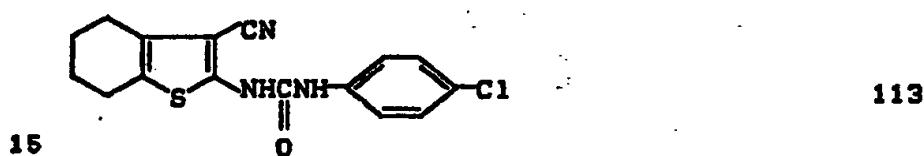
Während des 13-tägigen Versuchs werden Gewichtszunahme und
Futterverbrauch bestimmt.

30 Es werden die aus der Tabelle ersichtlichen Ergebnisse
erhalten:

5 Tabelle: Ratten-Fütterungsversuch

<u>Wirkstoff</u>	<u>Dosis 25 ppm</u>	<u>Gewichtszunahme</u>
Kontrolle, ohne Wirkstoff		100
10		111
15		112
20		114 (<u>10 ppm</u>)
25		112
30		111
35		113

5 Wirkstoff Dosis 25 ppm Gewichtszunahme



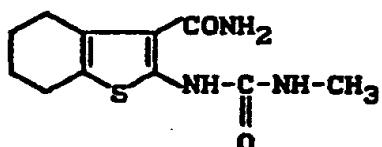
35

5 Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung von

10



15

4,5 g (0,023 mol) 2-Amino-tetrahydrobenzothiophen-3-carbonsäureamid (hergestellt nach K. Gewald, Chem. Ber. 99, 94 (1966)) und 1,4 g (0,024mol) Methylisocyanat wurden in 100 ml trockenem Chloroform 24 h unter Rückfluß erhitzt.

20

Dann wurde die Chloroformphase dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das anfallende Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,5 g (95 %), Schmp. 202°C (Zers.)

25

EA Ber. C 52,2 Gef. C 52,2

H 6,0 H 5,9

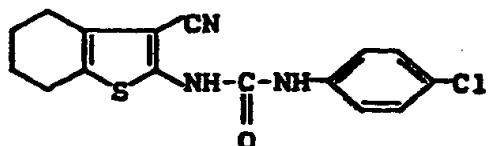
N 16,6 N 16,6

Beispiel 2

30

Herstellung von

35



5 5,3 g (0,03 mol) 2-Amino-3-cyano-tetrahydrobenzothiophen (hergestellt nach K. Gewald, Chem. Ber. 99, 94 (1966)) und 5,1 g (0,033 mol) 4-Chlorphenylisocyanat wurden in 100 ml trockenem Pyridin 10 Stunden bei 70°C gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,1 g (72 %); Fp. > 250°C.

EA Ber. C 57,9 Gef. C 58,0

15	H 4,3	H 4,2
	N 12,7	N 12,7
	C1 10,7	C1 10,7

Beispiel 3

20 N-Isopropyl-N'-2(3-cyan-4-tert.-butyl-thienyl)harnstoff

Zu einer Lösung von 2,1 g (35,6 mmol) Isopropylamin in 50 ml trockenem Toluol wurden 4 g (19,4 mmol) 2-Isocyano-
25 to-4-tert.-butyl-3-cyan-thiophen, gelöst in 50 ml trockenen Toluol, zugetropft. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur Auferarbeitung wurde die Lösung in 1 l 2,5 N-Salzsäure eingerührt, die organische Phase abgetrennt und mit 100 ml NaHCO₃-Lösung gewaschen. Der nach
Abdampfen des Toluols im Vakuum verbleibende Rückstand
30 wurde aus Toluol/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 1,88 g (36,5 % der Theorie),
Schmelzpunkt: 183-184°C.

⁵ Beispiel 4N-Isopropyl-N'-(2-carbomethoxy-thien-3-yl)harnstoff

Zu einer Lösung von 2,2 g (37 mmol) Isopropylamin in 50 ml
¹⁰ trockenem Toluol wurde eine Lösung von 6,4 g (35 mmol)
2-Carbomethoxy-3-isocyanato-thiophen (Esso Research and
Engineering Company, BE 767244-Q) in 50 ml trockenem
Toluol bei 0°C langsam zugetropft. Das Produkt fiel als
weißer Feststoff aus. Es wurde noch 2 Stunden bei Raumtem-
¹⁵ peratur gerührt, dann abgesaugt und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 6,8 g (80,3 % der Theorie),
Schmelzpunkt: 119°C.

20

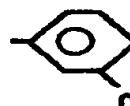
25

30

35

5 Nach den Verfahren der Beispiele 1-4 wurden folgende Verbindungen erhalten:

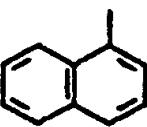
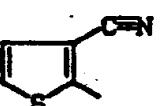
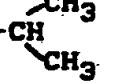
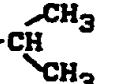


Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp. [C]
15	5	H	H	3-CO ₂ Et	 158
20	6	H	H	3-CO ₂ Et	-CH ₃ 128
	7	H	H	3-CO ₂ Et	 136
25	8	H	H	3-CO ₂ Et	 126
	9	-CH ₃	-CH ₃	3-CO ₂ Et	-CH ₃ 128 (Z.)
30	10	-CH ₃	-CH ₃	3-CO ₂ Et	-n-Butyl 78
	11	-CH ₃	-CH ₃	3-CO ₂ Et	 135
35	12	-CH ₃	-CH ₃	3-CO ₂ Et	 156

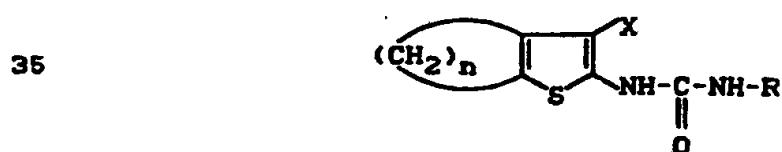
5	Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp. [C]
	13	H	H	3-CO ₂ Et	-CH(CH ₃) ₂	98
10	14		H	3-CO ₂ Et	-CH ₃	131
	15		H	3-CO ₂ Et		112-4
15	16		H	3-CO ₂ Et	-CH(CH ₃) ₂	142
20	17	H		3-CO ₂ Et	-CH ₃	145
	18	H		3-CO ₂ Et	n-Butyl	122,5
25	19	-CH ₃	-CH ₃	3-C(=O)-O-C ₄ H ₉ -t	-CH ₃	159
30	20	H		3-C(=O)-NH ₂	-CH ₃	> 250
	21	H		3-C(=O)-NH ₂		> 250
35	22	H		3-C(=O)-NH ₂	-CH(CH ₃) ₂	> 250

5 Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp.[C]	
23	H		3-CO ₂ Et	-CH(CH ₃) ₂	155	
10						
24	tert.Butyl	H	3-CN	H	229	
15						
25	H	i-Propyl	3-CO ₂ Et	-CH(CH ₃) ₂	91	
26	tert.Butyl	H	3-CN		212,5	
20	27	H		3-CO ₂ Et	H	126,5
25	28	-C ₂ H ₅	-CH ₃	3-CO ₂ Et	-CH ₃	121-2
30	29	H	i-Propyl	3-CO ₂ Et		98-99
30	30	H	H	2-CO ₂ Me		133
35	31	H	H	2-CO ₂ Me	H	221
35	32	H	H	2-CO ₂ Me	-CH ₃	139

5	Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp.[C]
	33	H		3-CO ₂ Et		139-141
	10					
	34	-Et	-CH ₃	3-CO ₂ Et		154
	15					
	35	-Et	-CH ₃	3-CO ₂ Et		132-3
	20					
	36	-Et	-CH ₃	3-CO ₂ Et		139-140
	37	-Et	-CH ₃	3-CO ₂ Et	n-Butyl	72
	25					
	38	-CH ₃			-CH ₃	222
	39	-CH ₃				215
	40	-CH ₃				221
	30					
	41	-CH ₃			-n-Butyl	217
	35					
	42	-CH ₃				>250

	⁵ Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp.[C]
10	43	H	H	2-CO ₂ Me		135
	44	H	H	3-CN		225
15	45	H	H	2-CO ₂ Me	n-Butyl	72
	46	-CH ₃		3-CO ₂ Et	-CH ₃	135
20	47	-CH ₃		3-CO ₂ Et	n-Butyl	119
	48	-CH ₃		3-CO ₂ Et		113
25	49	-CH ₃		3-CO ₂ Et		125
30	50	-(CH ₂) ₄ -		3-COOH		174

Weiter werden analog zu den Beispielen 1 - 4 Verbindungen der folgenden Formel erhalten:



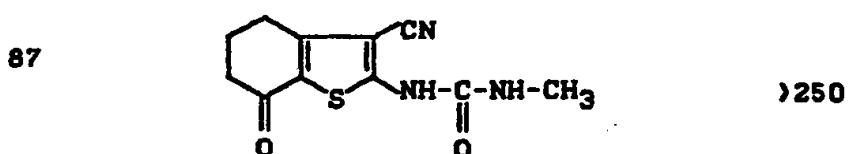
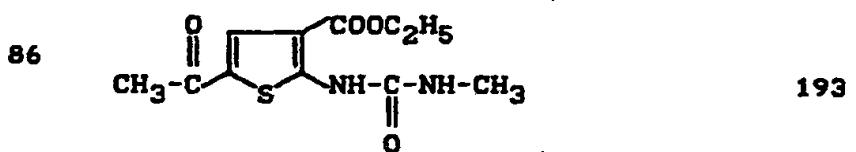
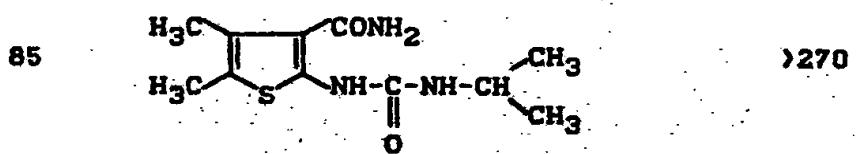
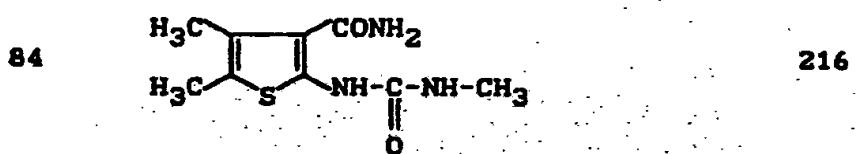
5	Bsp.Nr.	n	X	R	Fp.[°C]
	51	3	COOC ₂ H ₅	CH ₃	165
	52	3	COOC ₂ H ₅	i-Propyl	145
	53	3	COOC ₂ H ₅	3-Chlorphenyl	165
10	54	3	CN	-CH ₃	205
	55	3	CN	4-Chlorphenyl	>270
	56	4	COOCH ₃	CH ₃	167
	57	4	COOCH ₃	i-Propyl	165
	58	4	COOCH ₃	n-Butyl	130
15	59	4	COOCH ₃	Phenyl	176
	60	4	COOC ₄ H ₉ t	CH ₃	150
	61	4	COCH ₃	CH ₃	193
	62	4	COC ₆ H ₅	Phenyl	112
	64	4	CONH ₂	i-Propyl	115
20	65	4	CONH ₂	n-Butyl	173
	66	4	CONH ₂	Cyclohexyl	185
	67	4	CONH ₂	Phenyl	200
	68	4	CONH ₂	3-Chlorphenyl	204
	69	4	CONH ₂	4-Chlorphenyl	221
25	70	4	CONHCH ₃	CH ₃	177
	71	4	CN	CH ₃	209
	72	4	CN	i-Propyl	217
	73	4	CN	n-Butyl	>260
	74	4	CN	Cyclohexyl	225
30	75	4	CN	Phenyl	235
	77	4	CN	2,6-Dichlorphenyl	>250
	78	5	COOC ₂ H ₅	CH ₃	148
	79	5	COOC ₂ H ₅	i-Propyl	113

35

<u>Bsp. Nr.</u>	<u>n</u>	<u>X</u>	<u>R</u>	<u>Fp. [°C]</u>
80	5	COOC ₂ H ₅	3-Chlorphenyl	98
81	5	CN	CH ₃	227
82	5	CN	4-Chlorphenyl	>250
83	5	CONH ₂	CH ₃	>230

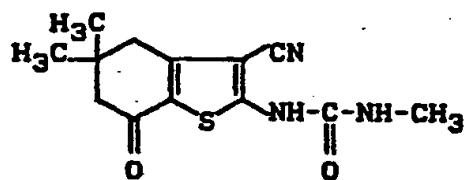
weiterhin wurden hergestellt:

<u>Bsp. Nr.</u>	<u>Formel</u>	<u>Fp. [°C]</u>
-----------------	---------------	-----------------



5 Bsp.Nr.FormelFp. [°C]

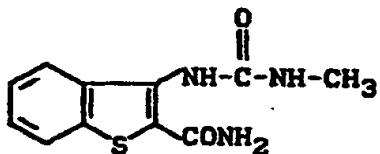
10 88



180 (Z.)

15

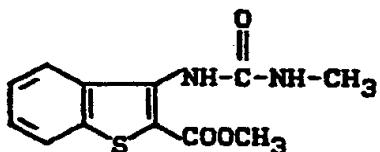
89



198

20

90



>250

25

30

35

Weiterhin wurden hergestellt



A = NH - CONHR⁶

Bsp.	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp°C
91		H	t-Propyl	CO ₂ Et	t-Butyl	113-114
92		H	t-Propyl	CO ₂ Et	Phenyl	121
93		H	t-Propyl	CO ₂ Et	2-Butyl	122
94		H	Ethyl	CO ₂ Et	t-Prop	104
95		H	Ethyl	CO ₂ Et	2-Butyl	109
96		H	Ethyl	CO ₂ Et	Phenyl	91
97		H	t-Propyl	CO ₂ Et	CH ₃	84-86
98		t-Propyl	H	CONH ₂	t-Prop	>250
99		H	Ethyl	CO ₂ Et	p-Tolyl	97
100		H	Ethyl	CO ₂ Et	t-Butyl	146
101		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	p-C ₁ -Phenyl	164
102		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	m-C ₁ -Phenyl	166
103		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	p-OCH ₃ -Phenyl	154
104		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	p-Tolyl	102
105		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	p-CF ₃ -Phenyl	177

Bsp.	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp °C
106		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	t-Butyl	169
107		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	o-Tolyl	131
108		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	o-OCH ₃ -Phenyl	117
109		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	2-Butyl	139
110		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	o-C ₁ -Phenyl	97
111		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	m-C ₁ -Phenyl	81
112		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	p-C ₁ -Phenyl	103
113		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	p-OCH ₃ -Phenyl	86
114		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	p-Tolyl	89
115		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	p-CF ₃ -Phenyl	97
116		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	t-Propyl	82
117		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	Cyclohexyl	81
118		EH ₂	Ethyl	CO ₂ Et	t-Butyl	152
119		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	Phenyl	108
120		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	o-Tolyl	106
121		CH ₃	Ethyl	CO ₂ Et	o-OCH ₃ -Phenyl	81
122		H	Ethyl	CO ₂ Et	2-Butyl	81
123		CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	o-C ₁ -Phenyl	141
124		H	CH ₃	CO ₂ Et	m-C ₁ -Phenyl	155
125		H	CH ₃	CO ₂ Et	p-C ₁ -Phenyl	166

Ref.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ⁷	R ⁸	PPC
126	H	CH ₃	CO ₂ Et	p-OCH ₃ -Phenyl			151
127	H	CH ₃	CO ₂ Et	p-Tolyl			153
128	H	CH ₃	CO ₂ Et	m-CF ₃ -Phenyl			156
129	H	CH ₃	CO ₂ Et	i-Propyl			112
130	H	CH ₃	CO ₂ Et	Cyclohexyl			122
131	H	CH ₃	CO ₂ Et	t-Butyl			140
132	H	CH ₃	CO ₂ Et	Phenyl			132
133	H	CH ₃	CO ₂ Et	o-OCH ₃ -Phenyl			112
134	H	CH ₃	CO ₂ Et	o-Tolyl			155
135	H	CH ₃	CO ₂ Et	2-Butyl			118
136	H	CH ₃	CO ₂ CH ₃	COOCH ₃			202
137	H		CO ₂ Et	CH ₃			81
138	H		CO ₂ Et	Cyclohexyl			101
139	H		CO ₂ Et	o-C ₁ -Phenyl			109
140	H		CO ₂ Et	m-CF ₃ -Phenyl			95
141	H		Ethyl	o-Tolyl			147

Bsp.	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp °C
142	H	Ethy1	CO ₂ Et	o-OCH ₃ -Phenyl	106	
143	H	Ethy1	CO ₂ Et	m-C1-Phenyl	103	
144	H	Ethy1	CO ₂ Et	p-C1-Phenyl	108	
145	H	CH ₃	CO ₂ Et	CH ₃	98	
146	Ethyl	CH ₃	CO ₂ -i-Propyl	t-Butyl	183	
147	Ethy1	CH ₃	CO ₂ -i-Propyl	i-Butyl	122	
148	Ethy1	CH ₃	CO ₂ -i-Propyl	i-Propyl	175	
149	Ethy1	CH ₃	CO ₂ -i-Propyl	CH ₃	130	
150	H	H	CO ₂ Et	o-C1-Phenyl	137	
151	H	H	CO ₂ Et	p-C1-Phenyl	171	
152	H	H	CO ₂ Et	m-CF ₃ -Phenyl	147	
153	H	H	CO ₂ Et	3,5-C1 ₂ -Phenyl	189	
154	H	H	CO ₂ Et	3,4-C1 ₂ -Phenyl	219	
155	H	H	CO ₂ Et	p-Toly1	145	
156	H	H	CO ₂ Et	p-OCH ₃ -Phenyl	148	
157	H	H	CO ₂ Et	p-NO ₂ -Phenyl	240	
158	H	H	CO ₂ Et	n-Butyl	79	
159	H	H	CO ₂ Et	t-Butyl	176	
160			CO ₂ Et	pF-Phenyl	165	

Bsp.	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp°C
161		H	H	CO ₂ Et	Cyclohexyl	137
162		Ethyl	CH ₃	CO ₂ Et	CH ₂ CH ₂ -S-CH ₃	81
163		H	H	CO ₂ Et	o-OCH ₃ -Phenyl	114
164		H	i-Propyl	CO ₂ Et	o-C ₁ -Phenyl	112
165		H	i-Propyl	CO ₂ Et	m-C ₁ -Phenyl	88
166		H	i-Propyl	CO ₂ Et	p-C ₁ -Phenyl	135
167		H	i-Propyl	CO ₂ Et	p-OCH ₃ -Phenyl	106
168		H	i-Propyl	CO ₂ Et	p-Tolyl	108
169		H	i-Propyl	CO ₂ Et	m-CF ₃ -Phenyl	122
170		H	i-Propyl	CO ₂ Et	o-Tolyl	144
171		H	i-Propyl	CO ₂ Et	o-OCH ₃ -Phenyl	111
172		i-Propyl	H	CONH ₂	CH ₃	195
173		i-Propyl	H	CONH ₂	Phenyl	>250
174		i-Propyl	H	CONH ₂	Cyclohexyl	208
175		H	H	CO ₂ Et	2,4-Dimethylphenyl	176
176		H	H	CO ₂ Et	o-Tolyl	142
177		H	H	CO ₂ Et	3,5-Dimethoxyphenyl	157
178		H	H	CO ₂ Et	3,4-Dimethylphenyl	151
179		H	H	CO ₂ Et	3,4-Methylenedioxyphenyl	162

Bsp.	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	Fp °C
180		H	H	CO ₂ Et	m-Tolyl	137
181		H	H	CO ₂ Et	2,6-Dimethylphenyl	109
182		H	H	CO ₂ Et	2-OCH ₃ -4-CH ₃ -Phenyl	132
183		H	H	CO ₂ Et	m-OCH ₃ -Phenyl	143
184		H	H	CO ₂ Et	2,6-Dimethoxyphenyl	117
185		H	H	CO ₂ Et	2,3-Dimethylphenyl	176
186		H	H	CO ₂ Et	3,5-Dimethylphenyl	177
187		H	H	CO ₂ Et	3,4-Dimethoxyphenyl	165
188		H	CH ₃	COOH	i-Propyl	181
189		H	CH ₃	COOH	o-Tolyl	232
190		H	CH ₃	CO ₂ Et	CH ₃	112
191		CH ₃	H	CO ₂ Et	i-Propyl	121
192		CH ₃	H	CO ₂ Et	s-Butyl	92
193		CH ₃	H	CO ₂ Et	t-Butyl	87
194		CH ₃	H	CO ₂ Et	Cyclopentyl	137
195		CH ₃	H	CO ₂ Et	Cyclohexyl	113
196		CH ₃	H	CO ₂ Et	Phenyl	163
197		CH ₃	H	CO ₂ Et	p-OCH ₃ -Phenyl	147
198		CH ₃	H	CO ₂ Et		109

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp °C
199	CH ₃	H	CO ₂ Et	o-OCH ₃ -Phenyl	94
200	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	i-Propyl	81
201	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	s-Butyl	81
202	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	2-Butyl	81
203	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	t-Butyl	101
204	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	Cyclohexyl	73
205	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	Phenyl	81
206	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	Cyclopentyl	74
207	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	p-OCH ₃ -Phenyl	97
208	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	o-OCH ₃ -Phenyl	81
209	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	A = NHCONCH ₃ -Phenyl	48
210	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	o-Tolyl	80
211	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	m-Tolyl	65
212	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	p-Tolyl	93
213	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	2,3-Dimethylphenyl	99
214	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	2-i-Propylphenyl	73
215	H	n-Pentyl	CO ₂ Et	2,4,5-Trimethylphenyl	98

Weiterhin wurden hergestellt



Bsp. Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^6	Fp°C
216	CO_2CH_3	H	C_2H_5		CH_3	160
217	CO_2CH_3	H	C_2H_5		i-Propyl	166
218	CO_2CH_3	H	C_2H_5		n-Butyl	120

5

Herstellung der AusgangsprodukteBeispiel Ib**10 2-Isocyanato-3-carboethoxythiophen**

Zu 338 ml 20 %iger Phosgenlösung in Toluol (0,68 mol) wurde bei -10°C eine Lösung von 78 g (0,46 mol) 2-Amino-3-carboethoxythiophen in 700 ml Toluol zugetropft. Nach be-15 endetem Zutropfen ließ man innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur kommen und erwärmte dann langsam während einer Stunde bis zum Sieden. Die nun dunkelbraune Lösung wurde noch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, danach das überschüssige Phosgen durch Einleiten eines trockenen 20 Stickstoffs ausgetrieben. Anschließend wurde das Toluol im Vakuum abdestilliert mit dem Rückstand an der Ölspitze destilliert.

Siedepunkt: 95°C bei 6 Pa

Ausbeute: 61,8 g, 69 % der Theorie

25 Ausgangssubstanzen:

K. Gewald, Chem. Ber. 98, 3571-3577 (1965)

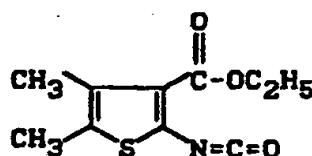
K. Gewald, E. Schinke und H. Böttcher, Chem. Ber. 99, 94-100 (1966),

30 Analog erhielt man die Thienylisocyanate der Formel III

Analog wurden erhalten:

35

Ib



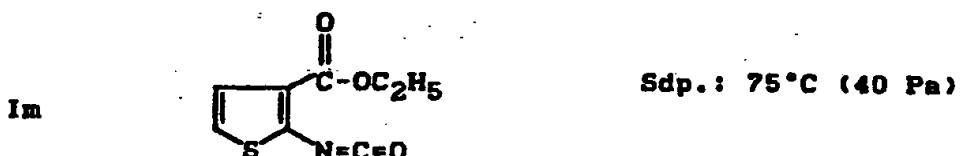
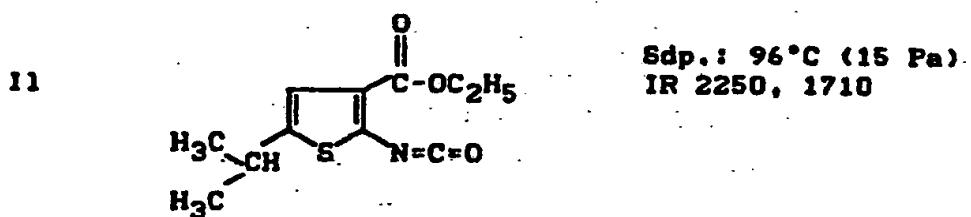
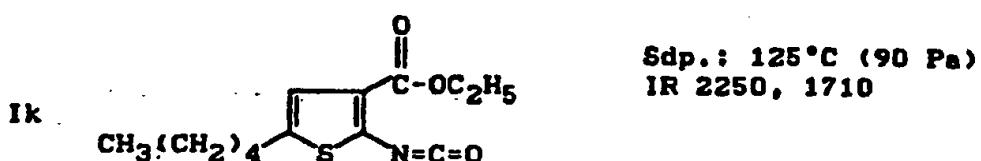
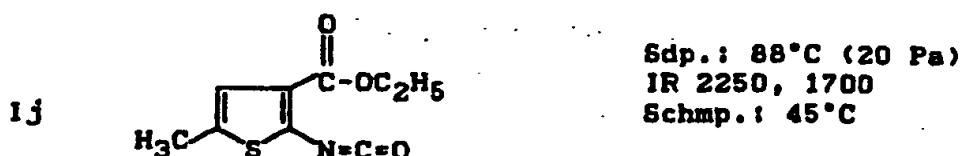
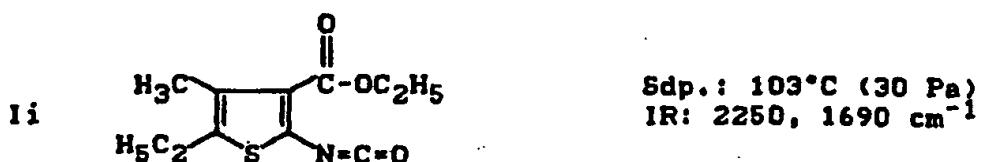
Schmp.: 38°C

Le A 23 725

5 Ic		Sdp.: 120°C (1 Pa)
10 Id		Sdp.: 101°C (30 Pa)
15 Ie		Schmp.: 90-93°C
20 If		Schmp.: 62-63°C
25		Sdp.: 160°C (30 Pa), IR 2200, 1690 cm⁻¹ im Kugelrohr destilliert
30 Ih		Sdp.: 142-147°C (5 Pa) IR: 2250, 1690 cm⁻¹

35

Le A 23 725



5 Beispiel IIa

2-Amino-3-t-butyloxycarbonyl-4,5-dimethylthiophen

Ansatz: 100 g (0,71 mol) Cyanessigsäure tert.-
10 butylester

51,2 g (0,71 mol) Butanon

23,9 g (0,75 mol) Schwefel

71 ml Morpholin

140 ml Ethanol p.A.

15

Das Keton wurde in Ethanol gelöst, dann wurden Morpholin und Schwefel zugegeben.

Zu der gelben Suspension wurde Cyanessigsäure-tert.-butyl-
20 ester zugetropft. Anschließend wurde 3 h auf 60°C erwärmt.

Nach Abkühlung wurde das Gemisch auf 1 l Wasser gegossen, 750 ml Ether zugesetzt, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit 2 x 200 ml NaOH (5 %ig),

25 200 ml Wasser, 2 x 200 ml 5 %iger H₂SO₄, 200 ml Wasser und 200 ml NaHCO₃ gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 133,8 g

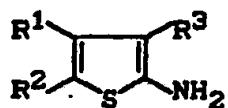
Impfkristalle wurden zum Rohprodukt gegeben, wobei der
30 Kolbeninhalt erstarrte.

Ausbeute: 50 g = 31 % der Theorie

Fp: 82-85°C

35

⁵ Analog erhält man die Aminothiophane der Formel



10

	Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	Physik.Daten
15	IIB	C ₂ H ₅	CH ₃	COOC ₂ H ₅	Fp 44°C
	IIC	H	i-Propyl	COOC ₂ H ₅	101°C (5 Pascal)
	IID	H	i-Butyl	COOC ₂ H ₅	
	IIe	H	n-Pentyl	COOC ₂ H ₅	152°C (50 Pascal)
20	IIIf	CH ₃	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	148°C (250 Pascal)

	Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	Fp. [°C]
25	IIg	-CH ₂ -	CH ₃	COOCH ₂ H ₅	90
	IIh	-CH ₂ -	CH ₃	CN	149
	III	-CH ₂ -	CH ₃	COOCH ₃	112
	IIj	-CH ₂ -	CH ₃	CN	143
30	IIk	-CH ₂ -	CH ₃	CONH ₂	185
	III	-CH ₂ -	CH ₃	COOC ₂ H ₅	105
	IIl	-CH ₂ -	CH ₃	CN	121
	IIm	-CH ₂ -	CH ₃	CONH ₂	170

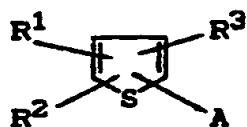
35

Le A 23.725

5 Patentansprüche

1. Verwendung von Thiienylharnstoffen oder -isoharnstoffen der Formel I

10



I

15

in welcher

20

A für die Reste Ia und Ib steht

25



Ia



Ib

30

R^1 für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste aus der Gruppe Alkyl, Acyl, Aroyl, Aryl steht,

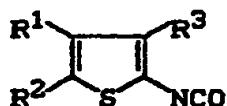
35

R^2 für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste aus der Gruppe Acyl, Aroyl, Alkyl, Aryl steht,

- 5 R¹ und R² gemeinsam mit den angrenzenden C-Atomen für einen gegebenenfalls substituierten gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls eine Carbonylfunktion tragen kann,
- 10 R³ für die Reste CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,
- 15 R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- 20 R⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,
- 25 R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,
- 30 R⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- 35 R⁸ für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl steht,
- R⁹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- R¹⁰ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- als leistungsfördernde Mittel für Tiere.

5 2. Thienylisocyanate der Formel III

10



in welcher

15 R^1 für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste aus der Gruppe Alkyl, Acyl, Aroyl, Aryl steht,

20

R^2 für Wasserstoff, Halogen, Nitro, CN, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituierte Reste aus der Gruppe Acyl, Aroyl, Alkyl, Aryl steht,

25

R^1 und R^2 gemeinsam mit den angrenzenden C-Atomen für einen gegebenenfalls substituierten gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls eine Carbonylfunktion tragen kann,

30

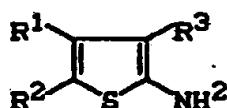
R^3 für die Reste COOR^7 , CONR^8R^9 , COR^{10} steht,

35

R^7 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Methyl, Cycloalkyl, C_{2-4} -Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

- 5 R⁸ für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl steht,
- 10 R⁹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- 15 3. Verfahren zur Herstellung der Thienylisocyanate der Formel III gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Thienylamine der Formel V

20



V.

25

in welcher

R¹, R², R³ die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen,

30

mit Phosgen umsetzt.

35

5 4. Thiarylharnstoffe oder -isotharnstoffe der Formel VI



VI

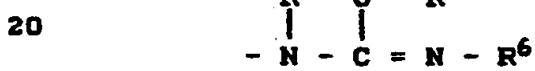
10 in welcher

n für 3, 4, 5 oder 6 steht,

15 A für die Reste Ia und Ib steht



Ia



Ib

25 R³ für den Fall, daß n für 3, 5, 6 steht, für die Reste CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht und für den Fall, daß n für 4 steht, für die Reste COOCH₃, COO(C₂₋₄-Alkenyl), CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,

30 R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

35 R⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

35

- 5 R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl,
gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- 10 R⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls sub-
stituiertes Aryl steht,
- 15 R⁸ für Wasserstoff Alkyl oder Cycloalkyl steht,
- 20 R⁹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl
steht,
- 25 R¹⁰ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gege-
benenfalls substituiertes Aryl steht.

5. Verfahren zur Herstellung der Thienylharnstoffe oder
-isocharnstoffe der Formel VI

25



VI

30 in welcher

n für 3, 4, oder 6 steht,

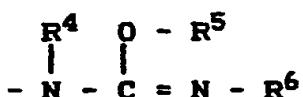
35

5 A für die Reste Ia und Ib steht



Ia

10



Ib

15 R³ für den Fall, daß n für 4, 5, 6 steht, für die Reste CN, COOR⁷, CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht und für den Fall, daß n für 4 steht, für die Reste COOCH₃, COO(C₂₋₄-Alkenyl), CONR⁸R⁹, COR¹⁰ steht,

20

R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,

25

R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,

30

R⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

35

5 R⁸ für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl steht,

R⁹ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl
steht,

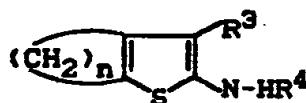
10

R¹⁰ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
dadurch gekennzeichnet,

15

a) daß man für den Fall, daß A für den Rest Ia steht
und R⁵ für Wasserstoff steht, Thiénylamine der
Formel VII .

20



VII

in welcher

25

n, R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Isocyanaten der Formel VIII

30



VIII

in welcher

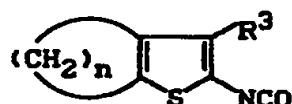
35

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,

umgesetzt, oder

- 5 b) daß man für den Fall, daß A für den Rest Ia steht und R⁴ für Wasserstoff steht, Thienylisocyanate der Formel IX

10



IX

in welcher

15

n und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Aminen der Formel IV

20



IV

in welcher

R⁵ und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,

25

umgesetzt, oder

- c) daß man für den Fall, daß A für den Rest Ib steht, Thienylamine der Formel VII

30



VII

in welcher

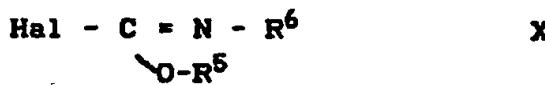
35

n, R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

5

mit Imidokohlensäureesterhalogeniden der
Formel X

10



5

in welcher

R^5 und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben
und

Hal für Halogen steht,

umsetzt.

0

6. Mittel zur Leistungsförderung von Tieren gekennzeichnet durch einen Gehalt an Thienylharnstoffen oder -isocharnstoffen der Formel I gemäß Anspruch 1.
7. Tierfutter, Trinkwasser für Tiere, Zusätze für Tierfutter und Trinkwasser für Tiere gekennzeichnet durch einen Gehalt an Thienylharnstoffen oder -isocharnstoffen der Formel I gemäß Anspruch 1.
8. Verwendung von Thienylharnstoffen oder -isocharnstoffen der Formel I gemäß Anspruch 1 zur Leistungsförderung von Tieren.
9. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Leistungsförderung von Tieren, dadurch gekennzeichnet, daß man Thienylharnstoffe oder -isocharnstoffe der Formel I

5 gemäß Anspruch 1 mit Streck- und/oder Verdünnungsmitteln vermischt.

10. Verfahren zur Herstellung von Tierfutter, Trinkwasser für Tiere oder Zusätze für Tierfutter und Trinkwasser für Tiere, dadurch gekennzeichnet, daß man Thienyl-harnstoffe oder -isocharnstoffe der Formel I gemäß Anspruch 1 mit Futtermitteln oder Trinkwasser und gegebenenfalls weiteren Hilfstoffen vermischt.

15

20

25

30

35

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	DE-A-2 645 613 (AMERICAN CYANAMID) * Ansprüche * ---	1, 4-7	A 23 K 1/16 C 07 D 333/38 C 07 D 333/68 C 07 D 333/78 C 07 D 333/80
Y	US-A-3 989 505 (L.G. NICKELL) * Ansprüche * ---	1, 4, 7	
Y	DE-A-2 510 936 (CHEVRON) * Ansprüche * ---	1, 6	
A	DE-A-2 648 248 (AMERICAN CYANAMID) * Ansprüche * ---	1, 4-7	
A	AT-B- 311 994 (DR. F. SAUTER) * Ansprüche * ---	1, 4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 1, 2. Juli 1979, Seite 97, Nr. 814x, Columbus, Ohio, US; & BR - A - 78 02 533 (AMERICAN CYANAMID CO.) 19.12.1978 * Zusammenfassung * -----	1, 4-7	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4) A 23 K 1/00 C 07 D 333/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 25-08-1986	Prüfer CHOULY J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			